

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-009884

(43)Date of publication of application : 19.01.1993

(51)Int.Cl.

D21C 11/00

B01J 19/00

C02F 1/02

C02F 1/36

C02F 1/74

(21)Application number : 03-014223

(71)Applicant : KAMYR AB

(22)Date of filing : 05.02.1991

(72)Inventor : NILSSON BENGT

(30)Priority

Priority number : 90 9000434

Priority date : 07.02.1990

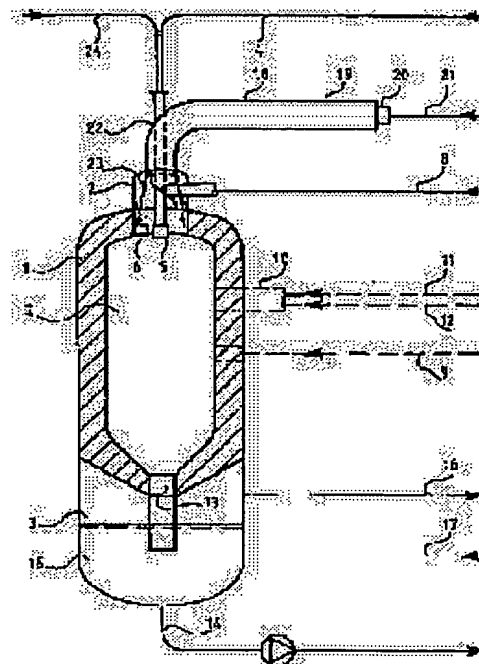
Priority country : SE

(54) RECOVERY OF ENERGY AND CHEMICALS FROM SPENT LIQUID AND ITS REACTOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To promote reaction progress and to optimize operation conditions by decomposing a spent liquid under a specified pressure at a specified temperature in the state the spent liquid is exposed to low-frequency sound.

CONSTITUTION: A sound generator 18 is set to a reactor 1 for generating low-frequency sound inside the reactor and the spent liquid is decomposed under the exposed state to the low-frequency sound. The decomposition is carried out in the reactor under atmospheric pressure to about 150 bars at about 500 to 1,500° C to form gas, solid and/or molten inorganic materials. The reduction condition is maintained at the thermal decomposition even when oxygen (- containing gas) of not more than the amount stoichiometrically required for completely oxidizing the formed materials is simultaneously supplied.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

EXPRESS MAIL LABEL

NO.: EV 481672019 US

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ガスと固体及び／又は熔融無機材料とが形成されるように、大気圧から約150バールまでの圧力、約500°～1500℃の温度で廃液を反応炉において熱分解することを含み、前記ガスが、燃料として用いられるようにエネルギーに富み、あるいは化学工業用原料として有用な、パルプ製造において得られる廃液からエネルギー及び化学品を回収する方法において、廃液の熱分解が、低周波音にさらされている間に、熱分解時に形成された物質の完全酸化に化学量論的に必要な量以下の酸素又は酸素含有ガスを同時に供給することなく、又は供給して行われることを特徴とする方法。

【請求項2】 廃液が、硫酸塩パルプの製造からのナトリウム及びイオウを含む廃棄物からなることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項3】 廃液が、亜硫酸パルプの製造からの廃棄物からなることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項4】 低周波音が、高くても150Hzの、好ましくは高くても40Hzの、もっとも好ましくは高くても20Hzの周波数を有することを特徴とする請求項1ないし3のいずれか1項に記載の方法。

【請求項5】 酸素又は酸素含有ガスが、完全酸化に化学量論的に必要な量の約20～80%、好ましくは30～60%と対応する量を供給されることを特徴とする請求項1ないし4のいずれか1項に記載の方法。

【請求項6】 低周波音が、廃液が導入される個所と接近して反応炉内に導入されることを特徴とする請求項1ないし5のいずれか1項に記載の方法。

【請求項7】 低周波音が、少なくとも1個の音波発生手段によって発生されることを特徴とする請求項1ないし6のいずれか1項に記載の方法。

【請求項8】 パルプ製造において得られた廃液からエネルギー及び化学品を回収するために請求項1ないし7のいずれか1項に記載され、ガスと固体及び／又は熔融無機材料とが形成されるように、大気圧から約150バールまでの圧力、約500°～1500℃の温度で廃液が反応炉(1)内で熱分解され、前記ガスが燃料として用いられるようにエネルギーに富み、あるいは化学工業用原料として有用である方法を実施する反応炉において、反応炉内に低周波音を発生させるように配置された少なくとも1個の音波発生手段(18)を有することを特徴とする反応炉。

【請求項9】 音波発生手段(18)が、高くても150Hzの、好ましくは高くても40Hzの、もっとも好ましくは高くても20Hzの周波数の低周波音を発生させるように配置されていることを特徴とする請求項8記載の反応炉。

【請求項10】 音波発生手段(18)が、廃液が導入される個所と接近して反応炉に低周波音を供給するように配置されることを特徴とする請求項8又は9記載の反

応炉。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、パルプ製造において得られる廃液からエネルギー及び化学品を回収する方法に関し、この方法は、ガスと固体及び／又は熔融無機材料とが形成されるように、大気圧から約150バールまでの圧力、約500°～1500℃の温度で、廃液を反応炉において熱分解することを含み、前記ガスは、燃料として用いられるようにエネルギーに富み、あるいは化学工業用原料として有用である。本発明はまた、上記方法を実施する反応炉にも関する。

【0002】

【従来の技術】石炭、石油及び天然ガスのような化石燃料は、熱を発生するための原子力の代替品を構成する。代替品はまたバイオマス、特にセルロース工業で得られる廃液の燃焼も含んでいる。硫酸塩パルプ工業からの廃液を燃焼することは、二つの目的を有している。第1の目的は、有機木材物質を、その燃焼熱が有用な熱エネルギーに転化するように燃焼することであり、第2の目的は、廃液中の無機化学品を回収し、活性のある形に転化することである。

【0003】イオウが硫化物の形で回収されるべきときには、化学量論以下の条件が必要であり、同時に一方ではエネルギーの回収は、化学量論以上の条件を必要とする。したがって二つの相反する工程が、共通の空間で同時に行われることが要求され、従来のソーダ回収ボイラー技術を用いるときには、それは最適化問題に帰着する。

【0004】従来、化学量論以下の条件が底部に、化学量論以上の条件が上部に広がるソーダ回収ボイラーで異なったプロセス水準を用いることによって、問題を解決する試みがなされた。ソーダ回収ボイラーの最適化問題はとりわけ、例えば硫酸塩パルプ製造から回収された化学品が、ある量の酸化イオウを硫酸ナトリウム、亜硫酸ナトリウム及びチオ硫酸ナトリウムの形で含むという問題を有している。これは制御された条件をボイラーの底部で維持することの困難によるものである。

【0005】これ以外に、ある量のダストもボイラー底部から発生する。ダストは、ソーダ回収ボイラー底部で高度に酸化され、分離されて化学サイクルに戻される硫酸ナトリウムを形成するナトリウムとイオウとを含んでいる。酸化イオウは、パルプ製造工程では化学的に不活性であり、したがって化学サイクルにおけるバラストを構成している。

【0006】米国特許第4,808,264号(スウェーデン国特許第448,173号に対応)明細書は、ソーダ回収ボイラー法に代わるもので、ガス化技術に基く方法を記載している。黒液の有機物質は、第1段階ではいわゆる“フラッシュ熱分解”によって加圧反応炉で実

質的にCO、CO₂、H₂及びH₂Sを製造するようにガス化され、それによって得られた残渣は、固体又は熔融状態をした実質的に廃液の無機成分からなる。

【0007】有機材料のそのようなガス化では、通常は残存炭素の一部が得られ、残存炭素の量は、反応温度、空気／燃料比及び燃料注入技術のようないくつかのファクターによる。ガス化によって得られるガスは、さらに清浄化のために運ばれ、次いで燃料として用いることができる。ガス化は、酸化空気の添加中に行われ、窒素も供給される。窒素はバラストを構成し、したがって酸化空気量は最少化される。

【0008】しかしながらガス化が化学量論以下の条件で行われるならば、炭素残渣（“木炭”）が非常に容易に形成される。技術的には、公知の反応炉用の装置及び方法の設計は、反応時間、温度、乱流、及びできるだけ大きな反応表面が形成される材料の霧化のような熱力学的条件に関して特に重要である。低い空気／燃料比はまた、完全燃焼法と比べて反応帯域にはげしい乱流を維持するのに、特別な困難を引き起こす。

【0009】粒子を囲む酸化空気の層状フィルムの形成を伴う流れ条件が容易に起こり、上に述べたパラメータの最適化は、非常に困難な課題となる。ガス化室内のより高い圧力では、ガスの密度は増加し、したがってガス化室内の乱流をさらに制限することになる。それ故温度及び酸化工程又は反応工程は変わるであろう。

【0010】燃焼工程を最適化する条件及びガス化工程を最適化する条件は、したがって著しく異なっている。これは、ガス化工程が、いくつかの段階、すなわち有機材料の実際のガス化以外に、最適化することが非常に困難な化学品回収を含んでいるときは特にそうである。

【0011】スウェーデン特許第458、799号明細書は、燃焼空気中に分散され、低周波音にさらされる流体燃料の燃焼を述べている。燃料の燃焼は、必然的に過剰の空気を要し、したがって材料が、制限された空気の供給（ガス化）によって、又は空気の供給なしに（純粋な熱分解）熱的に分解される熱分解方法とは本質的に異なる。

【0012】この特許明細書は、特別な最適化問題を伴った吸熱分解方法のような実質的に異なる方法によってエネルギー及び化学品の回収のような完全に異なる技術に低周波音を用いることを開示も暗示もしていない。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、反応工程が強められ、最適条件が回収工程のために達成されるように、公知の熱分解技術を改善することである。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明による方法は、廃液の熱分解が、低周波音にさらされている間に、熱分解時に形成された物質の完全酸化に化学量論的に必要な量

以下の酸素又は酸素含有ガスを同時に供給することなく、又は供給して行われることを実質的に特徴としている。本発明に用いられる低周波音は、高くても150Hz、好ましくは高くても40Hz、もっとも好ましくは高くても20Hzの周波数を有するのが適当である。

【0015】本発明は、高レベルの工程最適化に非常に高度な要求のある回収方法を容易にする。

【0016】本発明による方法は、(a)互に独立したガス化又は熱分解の温度及び程度の制御、(b)絶えず新しい反応表面をつくり出す大きな乱流及び微細な乱流の促進、(c)もっともゆっくりした反応段階、すなわち残存コークスの酸化の強化、(d)最大の炭素転化、(e)最大のイオウ還元効率、(f)燃焼目的用にできるだけ高エネルギーを含んだガスの製造、及び(g)良好な作業能力をなお保持しながら、1~150バール（絶対圧力）、好ましくは20~40バール（絶対圧力）への反応炉の加圧を可能にする。

【0017】本発明は、本発明による方法を実施するためのガス化反応炉の一実施態様を略図的に示す添付の図面を参照しながらさらに詳細に述べられる。

【0018】

【実施例】図1において、符号1は、煉瓦で内張りしたガス化室2及びその下に位置する冷却室3を有する垂直ガス化反応炉を示す。廃液の供給管路4は反応炉1の頂部に接続され、その入口5はガス化室2の内側に位置する。蒸気又はガス（例えば空気）のような霧化媒体は、管路4と同じ個所のオリフィスで終るように、廃液管路4と一緒に管路24を通して供給される。反応炉1は、前記廃液管路4がそこを通して延びている上方突出部分7によって閉じられる頂部開口6を備えている。

【0019】酸素、酸素含有ガス又は戻り燃焼ガスのようなガスの供給管路8は、突出部分7のケースに切線的に接続される。このガスは、あらかじめ定められた高温、例えば反応炉1の作業温度に適当に予熱することができる。酸素又は酸素含有ガスはまた、入口5からあらかじめ定められた距離の点、好ましくはガス化室2の中間でガス化室2に接続された第2管路を通っても供給できる。

【0020】バーナ10も、入口5からあらかじめ定められた距離の点でガス化室2に接続され、バーナ10は管路11を通して、空気又はその他の酸素含有ガスを供給される。バーナ10はまた、管路12を通して燃料を供給することができる。この燃料は、例えば戻り燃焼ガスで構成される。その代り又はそれに補足して、ガス化室2で製造されたエネルギーに富んだガスを、吸熱分解を支持する燃料ガスとして用いることができる。

【0021】ガス化室2は、冷却室3内で終る出口13を有する。製造された緑液15を排出する管路14は、反応炉1の底部に接続され、製造された燃料ガスを排出する管路16は、冷却室3内の液面より上に位置する冷

却室3内の点で反応炉に接続される。管路17はまた、液体の添加及び緑液の循環のために、反応炉1の底部分に接続される。

【0022】本発明によれば、入口5を通して注入された霧化廃液、存在するガス化及び分解物質が低周波音の影響を受けるように、反応炉1は、ガス化室2に低周波音を発生させて維持する音波発生手段18も有している。図示された実施態様では、前記音波発生手段は、長さが発生音波の波長の1/4であるのが適当な管状共鳴器19、管状共鳴器19の一端に配置され、低周波発生器を形成する供給ユニット20を有している。

【0023】供給ユニット20は、空気のような推進ガスの供給管路21に接続される。発生器は、例えば米国特許第4,593,962号明細書に記載された種類の超低周波音発生器で構成できる。しかしながらどのような種類の低周波音発生手段でも、低周波音の振動の発生も含めて、本発明の目的に使用することができる。共鳴器19は90度の屈曲を描き、屈曲部とともに四分波発生器に含まれる拡散筒23で終る。拡散筒23は内側に配置され、突出部分7のケースによって取囲まれている。所望ならば反応炉1は、ガス化室2内の異なる点に低周波音を供給する数個の発生器を備えてもよい。

【0024】超低周波音の高反射能力は、大きな空間を単一の超低周波音発生器からの音波で満たすことができる。音波の影の部分は生ぜず、音波レベルは変化しないままであり、ガス化室のすべての部分に同時に生じる。反応炉1は、例えば温度及び圧力の変化のように作業条件が変化したときでも、全システム（共鳴管及びガス化室）を共鳴状態に維持する制御装置（図示せず）を有する。

【0025】超低周波音は、ガス及びガス中に細かく分散された固体粒子を振動させ、ガス内での周期的変化（加圧及び減圧）は、低周波音の影響で生じるよく発達した乱流（大きな乱流も微小乱流も）によって、細かく分散された物質の粒子又は小滴と周囲のガスとの間の接触を著しく増加できる。こうして新たな分解開始点は、絶えず化学反応に利用できるようにされる。ガス化工程を低周波音にさらすことは、温度及びガス化程度を互に別個に制御できるようにする。低周波音発生器は、図示され場所以外の場所、例えばガス化室の側壁又は底に配置してもよい。

【0026】セルロース工業で得られる硫酸塩廃液を処理するとき、例えば有機物質及び無機物質、すなわち硫酸塩蒸解中に排出された木材リグニン及びナトリウム化合物やイオウ化合物の形をした蒸解化学品も回収しなければならない。イオウは硫化物の形で回収されるであろうし、その方法は、廃液をガス化するのに用いた方法に基く温度範囲内で化学量論以下の（還元）条件を必要とする。

【0027】現在、500°～800℃の温度範囲内で

運転し、ナトリウムは実質的に固形の Na_2CO_3 を形成し、イオウは製造されたガス中に H_2S を形成させる乾式法、800°～1000℃の温度範囲内で運転し、 Na_2CO_3 と Na_2S の熔融小滴及び少量の H_2S を含むガスを生成させる熔融法、及び1000°～1500℃の温度範囲内で運転し、無機材料を Na_2S 及び NaOH の形をした活性蒸解化学品に直接転化させるカセイ化のない熔融法がある。

【0028】回収された化学品は、バルブ製造工程に再使用され、製造されたガスはエネルギー生産に利用することができる。製造されたガスには、化学工業の、例えばアンモニア、メタノール及び合成天然ガスの製造の原料としても使用することができる。

【0029】低周波音又はその振動の使用は、上に述べたガス化システムを本質的に改善する。これは、どのようなやり方でつくられた低周波音又はその振動でも、それによって惹起された層流界面を通る改善された物質輸送に基く。炭素を含有した熔融小滴内への酸素分子の通路は輸送現象を構成し、はげしい乱流が必要であ

って、それは本発明の方法によって達成される。【0030】ガス化工程でもっともゆっくりした段階は、残存コークスの最終酸化である。この段階は、小滴を取り囲む層状のガス層を通る酸素分子及び水蒸気分子の輸送によって制御される。したがってガス相の反応物は、生長するコークス粒子内に、それを取り囲むガス雲を通して入って行かなければならない。それ故炭素転化の程度は、前記の熱力学によって改善される。

【0031】熱分解は、熱分解時に形成される物質の完全酸化に化学量論的に必要な量より少ない量の酸素又は酸素含有ガスの制御された供給の間に、上記の装置内で起こる。この量は、完全酸化に化学量論的に必要な量の約20～80%、好ましくは30～60%に相当する。酸素の供給が化学量論的に必要な供給より少ないという設定は、還元条件がガス化の間順調であり、したがって酸化イオウのわずかな量が、硫酸ナトリウム、亜硫酸ナトリウム及びチオ硫酸ナトリウムの形で製造される。

【0032】代わりに熱分解は、純粋な熱分解、すなわち空気の添加なしに行うことができる。本発明は、硫酸塩蒸解法及び亜硫酸蒸解法のいずれから得られた廃液にも応用できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による廃液からエネルギー及び化学品を回収する反応炉の一実施態様を示す略図。

【符号の説明】

- 1 ガス化反応炉
- 2 ガス化室
- 3 冷却室
- 4 廃液供給管路
- 7 反応炉1の上方突出部分
- 8, 9 酸素, 酸素含有ガス供給管路

- 10 バーナ
 14 緑液排出管路
 16 燃料ガス排出管路
 17 液体の追加及び緑液の循環管路
 18 音波発生器

- * 19 管状共鳴器
 20 音波供給ユニット
 21 推進ガス供給管路
 23 拡散筒

*

【図 1】

